

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Ap. 58803 CCD
jc511 U.S. PTO 03/15/99
09/268194

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1998年 3月16日

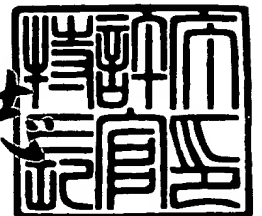
出願番号
Application Number: 平成10年特許願第085019号

出願人
Applicant(s): 株式会社リコー

1998年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平10-3092536

【書類名】 特許願

【整理番号】 9705875

【提出日】 平成10年 3月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01K 11/12

【発明の名称】 温度－時間表示方法及び表示材料

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 山田 博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 長本 正伸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 市川 晃

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【代理人】

 【識別番号】 100092369

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深谷 光敏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000646

【書類名】 明細書

【発明の名称】 温度-時間表示方法及び表示材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 サーマルヘッドを用いて情報化された画像を印字すると同時に、その画像を経時的に消色することにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示することを特徴とする表示方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化としてスキャナーで光学的に読み取り、その所定温度における時間変化または温度-時間積算値を管理することを特徴とする表示方法。

【請求項 3】 支持体上に電子供与性染料と電子受容性化合物との加熱発色反応を利用した感熱記録層と、消色機能を有する物質を含む消色層とが存在することを特徴とする温度-時間表示材料。

【請求項 4】 電子供与性染料を 1 種もしくは 2 種以上用いることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化で表示することを特徴とする請求項 3 記載の温度-時間表示材料。

【請求項 5】 電子供与性染料 1 種もしくは 2 種以上と顔料を用いることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化で表示することをとく請求項 3 記載の温度-時間表示材料。

【請求項 6】 消色機能を有する物質が固体可塑剤であることを特徴とする請求項 3、4 又は 5 記載の温度-時間表示材料。

【請求項 7】 固体可塑剤の融点が 40～100℃であることを特徴とする請求項 6 記載の温度-時間表示材料。

【請求項 8】 表層にマッチング層を設けてなることを特徴とする請求項 3～7 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【請求項 9】 支持体と感熱発色層との間または支持体と消色層との間に断熱層を設けてなることを特徴とする請求項 3～8 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【請求項 10】 断熱層が熱可塑性樹脂を殻とする中空度 30%以上の微小中空粒子を主成分とする非発泡性断熱層であることを特徴とする請求項 9 記載の温度-時間表示材料。

【請求項 11】 感熱記録層と消色層との間にバリアー層を設けてなることを特徴とする請求項 3～10 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【請求項 12】 支持体上に消色層、バリアー層、感熱記録層の順に積層してなることを特徴とする請求項 3～11 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【請求項 13】 支持体上に感熱記録層、バリアー層、消色層の順に積層してなることを特徴とする請求項 3～11 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【請求項 14】 裏面に粘着剤層を設けてなることを特徴とする請求項 3～13 のいずれかに記載の温度-時間表示材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録層と消色層とを積層させ、これにサーマルヘッドを用いて加熱発色させると同時に、経時で消色させることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示、管理する方法及び表示材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、食品業界、流通業界、医薬品業界等においては、物品等に製造年月日、賞味期限、有効期限、保存温度等を記載することが通常である。しかし、物品が所定の保存温度でどれくらいの期間継続して保管されていたかは不明であり、製造年月日と有効期限と保管場所の温度で管理されているのが現実である。このため、これらの情報を温度-時間積算値として安価かつ簡易に表示し管理する方法が求められていた。しかし、所定温度における時間変化または温度-時間の履歴を同時に測定する表示材料が安価に提供できる手段はあまり見当たらない。

【0003】

従来、色の変化によって温度-時間の履歴などを表示する材料としては、①浸透材の毛細管現象を利用したものが知られている（例えば特開昭50-60262号、特開昭61-53531号）。これらは濾紙のような浸透材と着色液体とからなり、該着色液体が所定温度以下で固体で、所定温度以上で液体となり浸透材を浸透することにより所定温度での放置時間を検知する。また液体中に無色の発色剤を含ませておき、浸透材の特定の地点に他方の顕色剤を備えておき、液体とともに発色剤が浸透し、上記顕色剤と接触し着色することにより時間を検知する。また、②100℃前後の温度で数十時間の範囲をピンクからメタリックグリーンへの変化等で表示する共晶アセチレン系混合物を用いたもの（米国特許第4,189,399号、米国特許第4,208,186号、米国特許第4,276,190号）、③室温温度で数十日の範囲で無色から紫に変色する染料と酸あるいはアルカリの拡散による反応を用いたもの、（米国特許第4,212,153号）、④レドックス染料酸素拡散性を用いたもの（米国特許第3,786,976号）、⑤緑が退色することで表示する遊離ラジカル感受性染料と過酸化物の組成物を用いたもの（米国特許第3,966,414号）、⑥外圧により破壊可能なマイクロカプセルに発色剤と所定温度で溶融するワックスを内包しマイクロカプセルの破壊とともに変色剤と接触し着色することを利用したもの（特開昭60-55235号）、⑦還元剤で脱色したトリアリールメタン染料が酸素の拡散によって着色することを利用したもの（特開昭62-190447号）、⑧酸を生成する微生物とpH表示薬を用いたもの（特開平5-61917号）、⑨ラジカル発生剤と色素あるいは色素前駆体とを接触させることによって着色することを利用したもの（特開平9-96572号）等がある。その他、融点、拡散速度、酵素活性などを利用した特許が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このように、これまで色々な表示材料が提案されているにもかかわらず、これらが広く普及しない理由としては、表示材料自体の保存が不便であったり、表示材料に液体を使う為に取り扱いが不便であったり、温度-時間の履歴、測定開始

時間が不明確であったり、ラジカル発生剤を使う為に暗所で使わなければならなかったり、価格が高かったりなどの不具合が考えられる。

【0005】

従って、本発明の目的は所定温度における時間変化または温度－時間積算値をサーマルヘッドでの感熱記録画像印字と同時に測定開始し、画像の色の変化又は濃度の変化として表示、管理する方法と、その方法の実施に有用な表示材料を提供するものである。本発明によれば世間一般に広く普及しているサーマルプリンターを用い、任意の情報化された画像を形成することができ、画像印字するまでは反応が始まらず、その室温での保存が可能であり、感熱記録紙と同様の取り扱いができる。また、画像印字と同時に測定開始できることから開始時点が明確で、感熱記録紙と同様に、その時の日時や情報を文字あるいはバーコード等の画像で印字することが可能である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはサーマルヘッドを用いて情報化された画像を印字すると同時にその画像を経時的に消色することにより、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示し、スキャナーで光学的に読み取り、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を管理しうることを見出した。本発明はこれに基づいてなされたものである。

【0007】

本発明によれば、第一に、サーマルヘッドを用いて情報化された画像を印字すると同時にその画像を経時的に消色することにより、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示する方法が提供される。

第二に、上記第一の情報化された画像をスキャナーで光学的に読み取り、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を管理する方法が提供される。

【0008】

また、本発明によれば、第三に、支持体上に電子供与性染料と電子受容性化合物との加熱発色反応を利用した感熱記録層と、消色機能を有する物質を含む消色

層とが存在することを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。この表示材料はサーマルヘッドを用いて情報化された画像を印字すると同時に、その画像を経時的に消色することにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示するものである。

第四に、上記第三の表示材料において、電子供与性染料を1種もしくは2種以上用いることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化で表示することを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

第五に、上記第三の表示材料において、電子供与性塗料を1種もしくは2種以上と顔料を用いることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化で表示することを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

【0009】

第六に、上記第三、第四又は第五の表示材料において、消色機能を有する物質が固体可塑剤であることを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

第七に、上記第六の表示材料において、固体可塑剤の融点が40～100℃であることを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

【0010】

第八に、上記第三～第七のいずれかの表示材料において、表層にサーマルヘッドとのマッチング改善の為のマッチング層を設けてなることを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

第九に、上記第三～第八のいずれかの表示材料において、支持体と感熱発色層との間または支持体と消色層との間に、断熱層を設けてなることを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

第十に、上記第九の表示材料において、断熱層が熱可塑性樹脂を殻とする中空度30%以上の微小中空粒子を主成分とする非発泡性断熱層であることを特徴とする温度-時間表示材料が提供される。

【0011】

第十一に、上記第三～第十のいずれかの表示材料において、感熱記録層と消色

層との間にバリアー層を設けてなることを特徴とする温度－時間表示材料が提供される。

第十二に、上記第三～第十一のいずれかの表示材料において、支持体上に消色層、バリアー層、感熱記録層の順に積層してなることを特徴とする温度－時間表示材料が提供される。

第十三に、上記第三～第十一のいずれかの表示材料において、支持体上に感熱記録層、バリアー層、消色層の順に積層してなることを特徴とする温度－時間表示材料が提供される。

【0012】

第十四に、上記第三～第十三の表示材料において、裏面に粘着剤層を設けてなることを特徴とする温度－時間表示材料が提供される。

【0013】

本発明の温度－時間表示材料（所定温度における時間変化表示材料を含む）は上記の如く、支持体上に電子供与性染料と電子受容性化合物との加熱発色反応を利用した感熱記録層と、消色機能を有する物質を含む消色層とを順次設ける（支持体上に順次、消色層、感熱記録層を設けるようにしてもよい）ところに最も特徴を有するものであるが、特に感熱記録層と消色層との間にバリアー層を設けることにより、所定温度における時間変化または温度－時間積算値の色変化量又は濃度変化量を適当に選んだ温度－時間表示材料が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明によれば、情報化された画像、例えば供給者、品質管理者、流通者、消費者等が温度－時間表示材料を添付した物品を見て物品の鮮度、賞味期限、有効期限を客観的に判断する、或は温度－時間表示材料に物品の品質に対する注意を喚起するような情報化された絵や文字などを適宜、任意の位置にサーマルプリンターを用いて印字することが可能であり、これらはこれまでに提案されている温度－時間表示材料との重大な相違点である。

【0015】

本発明の感熱発色層において用いられる電子供与性染料としてはロイコ染料が単独又は2種以上混合して適用される。このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0016】

- 3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -フタリド、
- 3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (別名クリスタルバイオレットラクトン)、
- 3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジエチルアミノフタリド
- 、
- 3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-クロルフタリド、
- 3, 3-ビス (p-ジブチルアミノフェニル) フタリド、
- 3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフフルオラン、
- 3-ジメチルアミノ-5, 7-ジメチルフフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7-メチルフフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7, 8-ベンズフルフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフフルオラン、

【0017】

- 3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルフルオラン、
- 3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルフルオラン、
- 2-[N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ]-6-ジエチルアミノフルフルオラン、
- 2-[3, 6-ビス (ジエチルアミノ) -9-(o-クロルアニリノ) キサンチル安息香酸ラクタム]、

【0018】

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N, N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N, N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、

【0019】

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオ

ラン、

3-ピロリジノ-7-m-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

【0020】

2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-ブromoフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン、

3-N-メチル-N-イソプロピル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 4'-ジメチルアニリノ)フルオラン等。

【0021】

また、本発明の感熱発色層で用いる顕色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物（酸化剤を含む）等が適用される。このようなものは従来公知であり、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0022】

4, 4'-イソプロピリデンジフェニール、
 4, 4'-イソプロピリデンビス（o-メチルフェノール）、
 4, 4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、
 4, 4'-イソプロピリデンビス（2-ターシャリーブチルフェノール）、
 p-ニトロ安息香酸亜鉛、
 1, 3, 5-トリス（4-ターシャリーブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル）イソシアヌル酸、
 2, 2-（3, 4'-ジヒドロキシフェニル）プロパン、
 ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）スルフィド、
 4-〔β-（p-メトキシフェノキシ）エトキシ〕サリチル酸、
 1, 7-ビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）-3, 5-ジオキサヘプタン、
 1, 5-ビス（4-ヒドロキシフェニルチオ）-5-オキサペンタン、
 フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、
 4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、
 4, 4'-イソプロピリデンビス（2-クロロフェノール）、
 2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、
 4, 4'-ブチリデンビス（6-ターシャリーブチル-2-メチル）フェノール、

【0023】

1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、

1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、

4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

4, 4'-ジフェノールスルホン、

4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ペンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4, 4'-ジフェノールスルホキシド、

p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、

プロトカテキユ酸ベンジル、

没食子酸ステアリル、

没食子酸ラウリル、

没食子酸オクチル、

1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロパン、

N, N'-ジフェニルチオ尿素、

N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、

サリチルアニリド、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、

【0024】

1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、

1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、

2, 4'-ジフェノールスルホン、

2, 2'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、

3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルジフェニルスルホン、

1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸亜鉛、

2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、

2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、

α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、

チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、
 テトラプロモビスフェノール A、
 テトラプロモビスフェノール S、
 4, 4'-チオビス (2-メチルフェノール)、
 4, 4'-チオビス (2-クロロフェノール) 等。

【0025】

本発明の感熱記録層において、顕色剤の使用量は発色剤 1 重量部に対して 1 ~ 20 重量部、好ましくは 2 ~ 10 重量部である。顕色剤は単独もしくは 2 種以上混合して適用することができ、発色剤についても同様に単独もしくは 2 種以上混合して適用することができる。2 種以上の発色剤を用いることにより、所定温度における時間変化または温度-時間積算値をより多色で表示できるようになる。

【0026】

本発明においては、色の変化で表示する為に顔料を用いることができるが、該顔料を少なくとも断熱層、感熱層、バリアー層、消色層、マッチング層、支持体のいずれかに添加することができる。また、本発明の顔料は有機顔料、無機顔料等があげられる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、ポリアゾ縮合顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクドリン系顔料、ジオキサジン顔料等をあげることができる。無機顔料としてはチタンホワイト、カドミウム系、酸化鉄系、酸化クローム系等を挙げることができる。勿論、これらに限定されるものではなく、必要に応じて 2 種以上を併用することもできる。

【0027】

感熱記録層に用いるバインダー樹脂として好ましいものは、分子内に水酸基又はカルボキシル基を有する樹脂である。このような樹脂としては、例えばポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール等のポリビニルアセタール類、エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂は単独又は 2 種以上混合して適用される。

【0028】

感熱記録層を形成する場合には、ロイコ染料、顕色剤と共に必要に応じこの種の感熱記録材料に慣用される添加成分、例えば填料、界面活性剤、滑剤、圧力発色防止剤等を記録媒体の発色性を損なわない範囲で併用することができる。この場合、填料として例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニルデン系樹脂などの有機系の微粉末を挙げることができ、滑剤としては、高級脂肪酸及びその金属塩、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル、動物性、植物性、鉱物性または石油系の各種ワックス類などが挙げられる。

【0029】

本発明において消色層に用いる消色機能を有する物質については、特に限定されるものではなく、脂肪族アミン類、アミド類、ピペリジン類、ピペラジン類、ピリジン類、イミダゾール類、イミダゾリン類、モルホリン類、グアニジン類、アミジン類、ポリエーテル類、グリコール類等が好ましく用いられる。具体的には、例えばビスフェノール類のアルキレン化合物、テレフタル酸の酸化エチレン付加物、長鎖1,2-グリコール、グリセリン脂肪酸エステル、尿素誘導体、直鎖グリコールの酸化アルキレン付加物、モルホリン誘導体、ポリエーテルおよびポリエチレングリコール誘導体、グアニジン誘導体アミン又は第4級アンモニウム塩、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、必要に応じて2種以上を併用することができる。

【0030】

本発明において消色層に用いる固体可塑剤については、融点が40～100℃で、好ましくは融点が60～80℃のものである。これより融点が低いと常温で感熱記録層と反応する為に保存性が悪くなる。また、これより融点が高いとサーマルヘッドで印加したときに溶融に必要なエネルギーが不十分になる。具体的には、例えばフタル酸ジフェニル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジヒドロアビエチル、イソフタル酸ジメチル、安息香酸スクロース、二安息香酸エチレングリコール、三安息香酸トリメチロールエタン、二安息香

酸エチレングリコール、三安息香酸、トリメチロールエタン、三安息香酸グリセリド、四安息香酸ペンタエリトリット、八酢酸スクロース、クエン酸トリシクロヘキシル、N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、必要に応じて2種以上を併用することができる。

【0031】

本発明では感熱発色層の、サーマルヘッドとのマッチング性を向上させるために、温度-時間表示材料の表層にマッチング層を設けることもできる。本発明で使用するマッチング層は表示材料の透明性、耐薬品性、耐水性、耐摩擦性、耐光性及びサーマルヘッドに対するヘッドマッチング性の向上のため、本発明の構成要素として重要である。本発明のマッチング層には水溶性樹脂や水性エマルジョン樹脂、疎水性樹脂を主体として形成された皮膜や、紫外線硬化樹脂または電子線硬化樹脂を主体として形成された皮膜等が包含される。

【0032】

水溶性樹脂の具体例としては、例えばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体（メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシセルロース等）、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、変性ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

【0033】

水性エマルジョン用の樹脂または疎水性樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチルセルロース、エチレン/酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。また、これらの樹脂とシリコンセグメントとの共重合体も好ましく用いられ

る。これらは単独もしくは混合して使用され、更に必要に応じて硬化剤を添加して樹脂を硬化させても良い。

【0034】

紫外線硬化樹脂は紫外線照射によって重合反応を起こし硬化して樹脂となるモノマー、オリゴマーあるいはプレポリマーであればその種類は特に限定されず、公知の種々のものが使用できる。電子線硬化樹脂も特に種類は限定されないが、特に好ましい電子線硬化樹脂としては、ポリエステルを骨格とする5官能以上の分枝状分子構造を有する電子線硬化樹脂及びシリコン変性電子線硬化樹脂を主成分としたものである。

【0035】

マッチング層にはヘッドマッチングの向上のために無機及び有機フィラーや滑性剤を表面の平滑性を落とさない範囲で添加することができる。本発明におけるフィラーの粒径としては $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この場合の顔料としては給油量 $30\text{ml}/100\text{g}$ 以上、好ましくは $80\text{ml}/100\text{g}$ 以上の物が選択される。これらの無機又は／及び有機顔料としては、この種の感熱記録媒体に慣用される顔料中の1種又は2種以上を選択することができる。その具体例としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機顔料の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂などの有機顔料を挙げることができる。

【0036】

マッチング層の塗工方式は特に制限はなく、従来公知の方法で塗工することができる。好ましいマッチング層の厚さは $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ である。マッチング層の厚さが薄すぎると、記録媒体の保存性やマッチング層としての機能が不十分であり、厚すぎると記録媒体の熱感度が低下するし、コスト的にも不利である。

【0037】

また本発明においては、支持体と感熱発色層との間及び／又は支持体と消色層との間に断熱層を設けることによって、サーマルヘッドの熱のエネルギーの効率

活用による発色感度の向上が可能となる。断熱層としては、熱可塑性樹脂を殻としてなる、中空度 30% 以上の微小中空粒子又はポーラスな顔料を用いた非発泡性断熱層及び発泡性フィラーを用いた発泡性断熱層があげられるが、前者の非発泡性断熱層であるのが望ましい。

【0038】

断熱層に用いられる熱可塑性樹脂を殻としてなる中空度 30% 以上の微小中空粒子は、内部に空気その他の気体を含有するもので、既に発泡状態となっている微小中空粒子であり、この平均粒子径は 2.0 ~ 20 μm のものを使用できるが、3 ~ 10 μm のものがより好ましい。この平均粒子径（粒子外径）が 2.0 μm よりも小さいものは、任意の中空度にするのが難しい等の生産上の問題があって、コストの面で問題があり、逆に 20 μm より大きいものは、塗布乾燥後の表面の平滑性が低下するため、サーマルヘッドとの密着性が低下し、ドット再現性が悪くなるとともに感度向上効果が低下する。従って、このような粒子分布は粒子径が前記範囲にあると同時に、バラツキの少ない分布スペクトラムの均一なものが望ましい。更に、本発明においてプラスチック球状中空粒子は、中空度が 30% 以上のものを使用できるが、50% 以上のものがより好ましい。中空度が 30% 未満のものは断熱性が不十分なため、サーマルヘッドからの熱エネルギーが支持体を通じて感熱記録材料の外へ放出され、発色感度向上がなされない。

【0039】

そして、ここでのいう中空度とは、中空粒子の外径と内径の比であり、次式で表示されるものである。

$$\text{中空度} = (\text{中空粒子の内径} / \text{中空粒子の外径}) \times 100 (\%)$$

【0040】

本発明で用いる微小中空粒子は、前記したように熱可塑性樹脂を殻とするものであるが、この熱可塑性樹脂としては、特に塩化ビニリデンとアクリロニトリルを主体とする共重合体樹脂が好ましい。

【0041】

また、本発明の断熱層に用いられるポーラスな顔料としては、尿素ホルムアル

デヒド樹脂等の有機顔料やシラス土等の無機顔料等があるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0042】

本発明の非発泡性断熱層を設けるには、前記の微小中空粒子やポーラスな顔料をバインダーと共に水に分散し、これを支持体上に塗布し、乾燥することによって得られる。この場合、微小中空粒子の塗布量は、支持体 1 m^2 当たり少なくとも 1 g 、好ましくは $2\sim 15\text{ g}$ 程度であり、またバインダー樹脂の塗布量は、中間層を支持体に強く結合させるような量でよく、通常は該微小中空粒子とバインダー樹脂との合計量に対して $2\sim 50$ 重量%である。

【0043】

非発泡性断熱層を形成する際に使用されるバインダーとしては、従来公知の水溶性高分子及び／又は水性高分子エマルジョンから適宜選択される。その具体例としては、水溶性高分子として、例えばポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。また、水性高分子エマルジョンとしては、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体等のラテックスや酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル／アクリル酸共重合体、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂等のエマルジョン等が挙げられる。

【0044】

また、本発明において用いる発泡性フィラーは、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に低沸点溶媒の発泡剤を含有する中空状のプラスチックフィラーであり、加熱により発泡する。このような発泡プラスチックフィラーは従来公知であり、種々のものが適用されるが、その粒子直径に関しては、未発泡の状態の場合、 $2\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、発泡状態では $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好まし

くは10～50 μm である。このプラスチックフィラーの殻となる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、あるいはそれらの共重合体が挙げられる。また、殻内に含まれる発泡剤としては、プロパンやブタン等が一般的である。

【0045】

支持体上に発泡性断熱層を設けるには、前記した発泡性プラスチックフィラーを、結着剤と共に支持体上に塗布乾燥した後、その塗布面に熱板を密着させ、プラスチックフィラーを加熱発泡させればよい。プラスチックフィラーの塗布量は、支持体1 m^2 に対し、未発泡フィラーとして、少なくとも1 g、好ましくは2～5 g程度である。また、結着剤の使用量は、発泡性断熱層を支持体に対し強く結着させるような量であればよく、通常は、未発泡フィラーと結着剤の合計量に対し、5～50重量%である。また、加熱発泡温度は、フィラーの殻を構成する熱可塑性樹脂を軟化させる温度である。発泡倍率は、通常2～4倍、好ましくは2～3倍程度であり、所期の発泡を達成するように適宜選択される。

【0046】

前記のように、支持体上に形成された発泡性断熱層の表面は、かなり凸凹が生じているために、発泡性断熱層形成後（加熱発泡後）キャレンダー処理により表面を平滑にすることが好ましく、また、必要に応じて発泡性断熱層の表面又は下面に1層又は複数層のアンダーコート層を設けることもできる。

【0047】

なお、本発明の断熱層においては、前記微小中空粒子又はポーラスな顔料又は発泡性フィラー及びバインダーと共に、必要に応じて、更にこの種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、熱可融性物質、界面活性剤等を併用することができる。

【0048】

本発明においては感熱発色層と消色層の間にバリアー層を設けることによって、消色層に用いる消色機能を有する物質の透過力、あるいは消色能等を制御することが可能となり、バリアー層の厚み、材質を適当に変えることにより、所定温

度における時間変化または温度－時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示する際に、その変色速度或いは濃度変化速度を制御することが可能になる為、本発明の構成要素として重要である。本発明のバリアー層には水溶性高分子、有機系または無機系のフィラーを主体として形成された被膜等が包含される。

【0049】

本発明のバリアー層に用いる樹脂としては水溶性高分子を用いたものが特に良好であるが、成膜性のある樹脂であれば必ずしもこれらに限定されるものではなく、以下のような化合物が挙げられる。

スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／ブタジエン／アクリル系共重合体、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル／アクリル酸共重合体、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂等のエマルジョンやSBR、MBR、NBR等のラテックス及びポリビニルアルコール、セルロース誘導体、澱粉及びその誘導体、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸及びその誘導体、スチレン／アクリル酸共重合体及びその誘導体、ポリ（メタ）アクリルアミド及びそれらの誘導体、スチレン／アクリル酸／アクリルアミド共重合体、アミノ基変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体及びその誘導体等の水溶性高分子樹脂など。

【0050】

また、フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素－ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

【0051】

バリアー層の厚みは、消色層に用いる消色機能を有する物質の浸透力、あるいは消色能等に左右される為、特に限定するものではない。またバリアー層の厚み、材質を適当に変えることにより、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示する際に、その変色速度を制御する

ことが可能である。

【0052】

また、本発明で使用する支持体としては、特に限定されず、紙以外でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロース等のセルロース誘導体フィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム或いはこれらを貼り合わせたフィルム等を使用するのが一般的である。

【0053】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。また、各液はボールミルで粉碎分級し、含有粒子の平均粒子径を $2.0\mu\text{m}$ 以下とした。

【0054】

[塗布液の調整]

(A液) 断熱層塗布液

微小中空粒子分散体	30部
(固型分27.5%、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 、中空率92%)	
(塩化ビニリデン-アクリロニトリルを主成分とする共重合体樹脂)	
スチレン/ブタジエン共重合体ラテックス	10部
水	60部

を混合攪拌して断熱層塗布液(A液)を得た。

【0055】

(B液) 染料分散液

3-ジベンジルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	20部
ポリビニルアルコール(10%水溶液)	20部
水	60部

(C液) 顕色剤分散液

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン	10部
--------------------	-----

ポリビニルアルコール (10%水溶液)	25部
炭酸カルシウム	15部
水	50部

上記 (B液) と (C液) の重量比が (B液) : (C液) = 1 : 8 となるように混合攪拌して感熱層塗布液 (D液) を得た。

【0056】

(E液) バリヤー層塗布液

水酸化アルミニウム	5部
ポリビニルアルコール (10%水溶液)	50部
ポリアミドエピクロルヒドリン (10%水溶液)	20部
水	25部

を混合攪拌して、バリヤー層塗布液 (E液) を得た。

【0057】

(F液) 消色層塗布液

フタル酸ジシクロヘキシル (融点 64℃)	10部
ポリビニルアルコール (10%水溶液)	10部
水	65部

を混合攪拌して消色層塗布液 (F液) を得た。

【0058】

(G液) マッチング層

水酸化アルミニウム	5部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	50部
ポリアミドエピクロルヒドリン 10%水溶液	20部
水	25部

を混合攪拌して、マッチング層塗布液 (G液) を得た。

【0059】

(I液) 感熱層塗布液

6-(ジメチルアミノ)-3,3-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル] -1(3H)-イソベンゾフラノン (CVL)	20部
---	-----

ポリビニルアルコール（10%分散液） 20部

水 60部

からなる染料分散液（H液）と（C液）とを重量比が（H液）：（C液）＝1：8となるように混合攪拌して感熱層塗布液（I液）を得た。

【0060】

（K液）感熱層塗布液

不溶性ジスアゾイエロー（35%分散液） 10部

水 60部

からなる顔料液（J液）と（I液）とを重量比が（J液）：（I液）＝1：5となるように混合攪拌して感熱層（含顔料）塗布液（K液）を得た。

【0061】

〔塗工方法及び塗布液〕

支持体上に（A液）を塗布量 2 g/m^2 、（D液）を塗布量 5 g/m^2 、（E液）を塗布量 0.5 g/m^2 、（F液）を塗布量 2 g/m^2 、（G液）を塗布量 0.5 g/m^2 、（I液）を塗布量 5 g/m^2 、（K液）を塗布量 5 g/m^2 となるように、それぞれ順次ワイヤーバーで計量・塗布・乾燥した後、バック平滑度が500～1500秒になるようにキャレンダーがけして、温度－時間表示材料を得た。

【0062】

実施例 1

（A液）、（D液）、（E液）、（F液）、（G液）をそれぞれ順次塗工して温度－時間表示材料を得た。

【0063】

実施例 2

（A液）、（D液）、（E液）、（F液）をそれぞれ順次塗工して温度－時間表示材料を得た。

【0064】

実施例 3

（D液）、（E液）、（F液）、（G液）をそれぞれ順次塗工して温度－時間表

示材料を得た。

【0065】

実施例 4

(A液)、(D液)、(F液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0066】

実施例 5

(A液)、(F液)、(E液)、(D液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0067】

実施例 6

(A液)、(F液)、(D液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0068】

実施例 7

(D液)、(F液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0069】

実施例 8

(A液)、(I液)、(E液)、(F液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0070】

実施例 9

(A液)、(K液)、(E液)、(F液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0071】

比較例 1

(A液)、(D液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0072】

比較例 2

(A液)、(D液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0073】

比較例 3

(D液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0074】

比較例 4

(A液)、(I液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0075】

比較例 5

(A液)、(K液)、(G液)をそれぞれ順次塗工して温度-時間表示材料を得た。

【0076】

かくして得られた実施例 1～9 及び比較例 1～5 の温度-時間表示材料の温度-時間特性を以下の方法で評価を行い、その結果を表 1 に記載した。

[評価方法]

松下電子部品(株)製の、薄膜ヘッドを有する感熱印字実験装置にて、ヘッド電力 0.6W/dot、記録時間 10msec/line の条件下で、パルス幅 0.5msec で印字し、それぞれの温度で 24 時間保管した後、得られた印字部の印字濃度をマクベス濃度計 RD-914 (マクベス社製) で測定した。

【0077】

【表 1】

	印字直後	22℃	0℃	ヘッドかす付着
実施例 1	0.94	0.76	0.93	○
実施例 2	1.02	0.79	1.00	△
実施例 3	0.90	0.73	0.89	○
実施例 4	0.78	0.49	0.77	○
実施例 5	0.95	0.77	0.93	○
実施例 6	0.76	0.50	0.75	○
実施例 7	0.76	0.50	0.75	△
実施例 8	1.03	0.20	1.10	○
実施例 9	1.12	0.22	1.10	○
比較例 1	1.04	1.04	1.04	○
比較例 2	1.08	1.08	1.08	△
比較例 3	0.95	0.95	0.95	○
比較例 4	1.15	1.15	1.15	○
比較例 5	1.14	1.14	1.14	○

ヘッドかす付着

○：かすなし △：若干かすあるが実用上問題ない ×：かすあり

【0078】

【発明の効果】

請求項1～14の表示方法及び材料によれば、サーマルヘッドを用い感熱記録層を発色させると同時に経時的に消色させることが可能であり、所定の温度での消色速度が異なる性質を有することから、所定温度における時間変化または温度－時間積算値を色の変化又は濃度の変化としてスキャナーで光学的に読み取り、その所定温度における時間変化または温度－積算値を管理することが可能である。すなわち、本発明は世間一般に広く普及しているサーマルプリンターを用い、任意の情報化された画像を形成することができ、画像印字するまでは反応が始まらず、その室温での保存が可能であり、感熱記録紙と同様の取り扱いができる。また、画像印字と同時に測定開始できることから開始時点が明確で、感熱記録紙と同様にその時の日時や情報を文字あるいはバーコード等の画像で印字することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 所定温度における時間変化または温度-時間積算値を色の変化又は濃度の変化として表示、管理する方法とその装置、及び表示材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に電子供与性染料と電子受容性化合物の加熱発色反応を利用した感熱記録層と消色層とを積層してなる温度-時間表示体において、サーマルヘッドを用い感熱記録層を発色させると同時に経時的に消色させる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】 申請人

【識別番号】 100074505

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木 1 丁目 5 8 番 1 0 号 第一西脇
ビル 1 1 3 号

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【代理人】 申請人

【識別番号】 100092369

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木 1 丁目 5 8 番 1 0 号 第 1 西脇
ビル 1 1 3 号 池浦特許事務所

【氏名又は名称】 深谷 光敏

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名	株式会社リコー